

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

✓ BLACK BORDERS

- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-68135

⑤Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 昭和61年(1986)4月8日
 B 01 J 20/02 7106-4G
 // B 01 D 53/34 1 3 5 A-8014-4D
 審査請求 有 発明の数 1 (全5頁)

⑭発明の名称 たばこ煙中の一酸化炭素除去剤

⑯特 願 昭59-188776

⑰出 願 昭59(1984)9月11日

⑱発明者 杉 森 健 一 郎 豊橋市明海町1番地 トビー工業株式会社豊橋製作所内
 ⑱発明者 山 本 勝 豊橋市明海町1番地 トビー工業株式会社豊橋製作所内
 ⑱発明者 堀 井 郁 男 豊橋市明海町1番地 トビー工業株式会社豊橋製作所内
 ⑱発明者 松 下 肇 横浜市緑区梅が丘6番地2 日本専売公社中央研究所内
 ⑱発明者 石 黒 繁 夫 横浜市緑区梅が丘6番地2 日本専売公社中央研究所内
 ⑱発明者 市 瀬 宏 横浜市緑区梅が丘6番地2 日本専売公社中央研究所内
 ⑱発明者 水 崎 茂 暢 横浜市緑区梅が丘6番地2 日本専売公社中央研究所内
 ⑲出 願 人 トビー工業株式会社 東京都千代田区四番町5番地9
 ⑲出 願 人 日本たばこ産業株式会社 東京都港区虎ノ門2丁目2番1号
 ⑳代 理 人 弁理士 滝野 秀雄

明 細 書

1. 発明の名称

たばこ煙中の一酸化炭素除去剤

2. 特許請求の範囲

- (1) 金属酸化物と活性炭との混合組成物から成る担体にパラジウム塩と銅塩との混合物を担持させたことを特徴とするたばこ煙中の一酸化炭素除去剤。
- (2) 金属酸化物がMgO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅もしくは遷移金属酸化物からなる群より選ばれる1種以上を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のたばこ煙中の一酸化炭素除去剤。
- (3) 金属酸化物が、その組成中にMgO、又はAl₂O₃の1種以上を含むケイ酸塩鉱物である特許請求の範囲第1項記載のたばこ煙中の一酸化炭素除去剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、たばこの香喫味に悪影響を及ぼすことなく、喫煙時に発生するたばこ煙から一酸化炭素

素を選択的に除去する除去剤に関する。

(産業上の利用分野)

一般に、炭素や含炭素化合物の不完全燃焼によって発生する一酸化炭素(以下単にCOともいう)は、血液中のヘモグロビンと強固に結合し、血液の酸素吸収及び運搬の役割を著しく阻害するため、頭痛、めまいなどの急性中毒症状をひき起し、甚だしい場合には死に至らしめる。又、COに長期的に曝露された場合には慢性心臓疾患を惹起するといわれている。

このCOは喫煙者がたばこを喫煙した際に直接吸入する煙いわゆる主流煙中にも数パーセント含有されており、これは人体の肺に達するまでに同時に吸入される空気により大幅に稀釈されるものの、喫煙者の血中CO結合ヘモグロビンの慢性的な濃度上昇に寄与しているとされ、たばこ煙からのCOの低減が望まれている。

(従来の技術)

従来、かかる観点からたばこ主流煙中のCO濃度を低減させようとする試みが盛んに行なわれ、

特許明細書等において多くの提案がなされている。

これらの提案は大別すると以下のように分類することができる。

- 1) COの生成の少ない原料を選択して使用する
方法。
- 2) フィルター部分に開孔を設け、あるいは巻紙
に高気孔度のものを使用してCOの生成を抑制
したり、生成したCOを巻紙からの拡散によっ
て低減する方法。
- 3) 酸化触媒や酸化剤あるいは吸着剤をフィルタ
ー部分又はシガレットホルダー等に充填あるい
は保持してCOを酸化又は捕促して低減する方
法。

上記1)～3)の方法の中、1)、2)の方法
については現在までに広範な検討がなされており、
その一部については製品化もなされている。

しかし、3)の方法については未だ決定的に有
効なものが見出されていないのが現状である。そ
の理由としては、たばこ煙と上記酸化触媒その他
の充填剤との接触時間が極めて短時間であること、

周囲環境に水分やタールなどの阻害成分が共存す
ること、充填剤自体の毒性を配慮する必要がある
ことのほかにたばこの香喫味が損なわれることな
ど多くの問題点が存することが挙げられる。

上記3)の方法によりたばこ煙中のCOを低減
する目的で提案された物質としては、例えば、酸
化銅と酸化マンガンの複合物を主体とした、いわ
ゆるホブカリット系複合酸化物触媒(特開昭51
-72988号、特開昭53-96399号)や、
酸化マンガンなどの金属酸化物触媒(Brit. Pat.
第1315374号)があるが、いずれも水分に
よる失活が著しく、追試の結果では殆ど除去効果
が認められない。又、貴金属担持触媒についても
多くの開示(特開昭55-73344号、同53
-149192号、同55-137039号)が
あるが、追試した結果、煙中COの除去に関して
は十分な効果を期待し得ないことが明らかとなっ
た。

しかし、一方、エチレンを原料とし、気相中の
酸素を利用してアセトアルデヒドを合成する目的

で開発された、いわゆるワッカー(Wacker)型の
触媒は、COの酸化に対して高活性であり、又、
水を酸化還元(レドックス)系内に有効に取り込
み、気相中の酸素によってCOを酸化するという
機構が提案されている(ジャーナル・エア・ポリ
ューション・コントロール・アソシエーション
(J. Air Pollution Control Assoc.) 28、2
53(1978))。

このワッカー型触媒は、基本的には基質に対す
る活性化化合物として PdX_2 又は M_2PdX_2 (
Xはハロゲン原子、Mは周期律表におけるIa族
金属)を使用し、又、それに対するレドックス対
として CuX_2 (Xはハロゲン原子)が用いられ
る。

一般に金属酸化物を用いた低温でのCOの酸化
において望ましくないと考えられる水分の存在が、こ
の系の触媒では逆に有効に働くため、たばこ煙中
のCO低減のように多湿な条件下での使用に際し
て格好の触媒ということができる。

このようなワッカー型触媒をCOの低減用に使

用した発明には、COによって還元されたパラジ
ウム塩の再酸化を促進するために、ハロゲン化銅
以外の銅塩(主として硝酸銅)を第3成分として
添加して活性を高める方法(特開昭50-339
90号公報)や、同様に再酸化促進のためにスズ
イオン等を添加する例(特開昭54-11040
0号公報)、1価の銅塩を共存させた例(特開昭
55-97252号公報)がある。これらのCO
酸化に関する発明にみられるワッカー型触媒は、
溶液としての均一系、あるいはアルミナ、シリカ、
アルミノケイ酸塩、モレキュラーシーブ、活性炭
などの各種担体に担持させた不均一系触媒として
用いられている。

しかし、かかる従来の発明によるワッカー型触
媒を触媒担体として公知である上述の担体に担持
させた触媒を、たばこ主流煙中のCOを低減する
目的で使用した場合には、その効果は必ずしも充
分でなく、一方、担体として γ -アルミナを用い
た場合にはCOの酸化活性が高く、たばこのフィ
ルター部分に充填した場合のたばこ煙中のCO低

減率も極めて高いが、たばこ煙の香嗅味を著しく低下させるという欠点がある。これは、 γ -アルミナ表面の物理、化学的性質によるものと考えられる。又、活性炭のみを担体とした場合には、たばこ香嗅味へ及ぼす悪影響は認められなかったものの、充分なCOの低減効果が得られないという欠点がある。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は従来のCO低減用触媒の上述した問題点に鑑がみてなされたもので、たばこ煙中のCO低減効果が高く、かつ、たばこ煙の香嗅味に悪影響を及ぼさないCO除去剤を提供することを目的とする。

CO除去剤を実際にたばこ、主としてシガレットに適用するに際しては、CO除去剤を構成するCO酸化触媒を担体に保持させてシガレットのフィルターやホルダー内に充填して使用する必要がある。そこで、本発明者らはパラジウム塩と銅塩の組合せからなるワッカー型触媒について、これを担持すべき担体の種類とCOの酸化活性との関

係及びたばこ煙の香嗅味に及ぼす影響等について詳細に研究を行なった結果、金属酸化物と活性炭との混合組成物を担体とした場合に、高活性でしかも香嗅味に悪影響を及ぼさないCO除去触媒が得られることを見出し本発明をなすに至った。

(問題点を解決するための手段)

すなわち、本発明は、金属酸化物と活性炭との混合組成物から成る担体に、パラジウム塩と銅塩との混合物を担持させたことを特徴とするたばこ煙中の一酸化炭素除去剤である。

本発明において、担体の一組成物として使用される活性炭は特に制限はなく、ヤシガラ炭、パーム炭、針葉樹炭等の植物系活性炭もしくは石炭系活性炭が好適に使用される。又、これらの活性炭の比表面積はB. E. T. 測定法による約500~1300 m^2/g を有するものであることが望ましい。

次に活性炭と混合使用される金属酸化物としては、酸化マグネシウム(MgO)、酸化アルミニウム(Al_2O_3)、シリカ(SiO_2)、五酸

化磷(P_2O_5)及び遷移金属酸化物からなる群より選ばれる1種以上を含む金属酸化物、もしくは組成中にマグネシウム又はアルミニウムの1種以上を含むケイ酸塩鉱物、例えばカオリナイト($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、石棉($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)、セピオライト($\text{Mg}_3\text{H}_2(\text{Si}_4\text{O}_{11})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、ゼオライト($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、ケイソウ土(SiO_2 を主成分とし、組成中に Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 CaO を含む。)などの使用が好ましい。

又、遷移金属酸化物としては、例えば、酸化銅(CuO)、酸化ジルコニウム(ZrO_2)、酸化チタン(TiO_2)、酸化ニッケル(NiO)、酸化コバルト(CoO)等を好適に使用することができる。

次に活性炭と金属酸化物とを固めて担体とする方法としては公知の方法でよく、例えば活性炭粉末と金属酸化物粉末とをポリビニルアルコール等の水溶性高分子水溶液もしくはシリカゾル、アル

ミナゾル、水ガラスなどで練り固め、20~60メッシュ程度の粒状に成型、予備乾燥したのち約100℃以上の温度で加熱処理する等の方法が採用され得る。

この場合、活性炭と金属酸化物の混合組成物中に含有される金属酸化物の配合量は、10~90重量%が好ましく、更に好ましくは30~70重量%が良い。

次に、本発明のCO除去剤中に含有される触媒成分の担持量は、パラジウム塩については0.01~0.2 mmol/g の範囲が良く、又、銅塩については0.1~2.0 mmol/g 、好ましくは0.4~1.0 mmol/g の範囲が良い。更にパラジウム塩および銅塩の種類としては、塩化物、硝酸塩、硫酸塩等が使用できる。

上記の金属塩触媒を金属酸化物と活性炭との混合組成物担体へ担持させる方法としては、予め担体の細孔容積をB. E. T. 法等で測定しておき、その容積にほぼ等しい体積の水にパラジウム塩および銅塩を溶解し、この全量を担体の細孔内に吸

収させる、いわゆるボアフィリング法や、パラジウム塩と銅塩の混合水溶液中に担体を浸漬した後、ロータリーエバポレータ等を用いて溶液を濃縮し担体上に塩類を析出させる、いわゆる含浸法などの方法を適用することができるが、後者の含浸法の方が簡便さの点、および活性成分の溶液の濃度に特に制限を設ける必要がないことなどから優れている。

以上のようにして調製された本発明のCO除去剤はたばこのフィルター部分あるいはシガレットホルダー等に充填して使用に供する。

以下実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明のCO除去剤を使用すればたばこ煙中のCOを顕著に低減することが可能となるのみならず、たばこ煙の香喫味にも悪影響を与えず、むしろ煙の刺激を軽減するなど優れた効果を有することが判明した。

(実施例)

(1) 担体の調製

先ず以下の方法で金属酸化物と活性炭との混

200メッシュ以下の粒度に粉碎した石炭系活性炭10gと酸化第二銅(CuO)10gを充分混合した後、濃度30重量%のシリカゾル30mlを加えて更に充分混練した。この混練物を120℃で乾燥した後粉碎し、20～60メッシュに粒度を揃え、担体(C)を得た。

調製例4

200メッシュ以下の粒度に粉碎したヤシガラ炭10gにピロリン酸マグネシウム($2MgO \cdot P_2O_5$)粉末10gおよび3号ケイ酸ソーダ35mlを加え、充分混練した後、150℃で乾燥した。次いで粉碎し、20～60メッシュに粒度を揃え、担体(D)を得た。

調製例5

200メッシュ以下の粒度に粉碎したコーク炭10gおよびカオリナイト粉末10gに、濃度30重量%のシリカゾル30mlを加えて充分混練した後、120℃で乾燥した。次いで更に300℃で2時間、窒素気流中で熱処理を行った。放冷後粉碎して20～60メッシュの

合組成物からなる6種類の本発明に係る触媒担体A～Fを調製した。

調製例1

200メッシュ以下の粒度に粉碎したヤシガラ炭10gおよびケイソウ土粉末10gを乾式混合機で充分に混合した後、濃度30重量%のシリカゾル35mlを添加した。この混合物を充分混練した後、120℃で乾燥固化した。次いで粉碎して20～60メッシュの粒度に揃え、担体(A)を得た。

調製例2

200メッシュ以下の粒度に粉碎した石炭系活性炭15gおよびシリカアルミナ粉末5gとを乾式混合機で充分に混合した後、濃度20重量%のシリカゾル35mlを加えて更に充分混練した。この混練物を120℃で乾燥した後、300℃に上昇して更に2時間加熱処理した。次いで放冷した後粉碎し、20～60メッシュに粒度を揃え、担体(B)を得た。

調製例3

粒度に揃え、担体(E)を得た。

調製例6

200メッシュ以下の粒度に粉碎したコーク炭10g、同様の粒度に調製した酸化ジルコニウム(ZrO_2)5gおよび酸化ニッケル(NiO)5gを乾式にて充分混合した後、濃度30重量%のシリカゾル30mlを加えて充分混練し、120℃で乾燥した。次いでこれを更に300℃で2時間熱処理を行なった後、粉碎して20～60メッシュの粒度に揃え、担体(F)を得た。

(2) 担体担持触媒の調製

(1)の方法でそれぞれ調製した上記担体(A)～(E)の各3gに対し、0.1モル/l濃度の塩化パラジウム水溶液2ml、1モル/l濃度の塩化第二銅水溶液1mlおよび1モル/l濃度の硝酸銅水溶液1mlからなる混合水溶液をそれぞれ添加し、パラジウム塩および銅塩からなる触媒成分を担体に含浸した。それぞれを40℃で乾固し、本発明の担体担持触媒(A)'

(B)' , (C)' , (D)' および (E)' 得た。担体 (F) については、担体 3 g に対して銅塩として 1 モル/l の塩化第二銅と硫酸銅の水溶液をそれぞれ 1.5 ml を用いた以外は担体 (A) ~ (E) の場合と同様に操作し、触媒 (F)' を得た。

(3) たばこ煙中の CO 除去試験

(2) で得た本発明の担体担持触媒各 200 mg を、製品シガレット (商品名ハイライト) のフィルター部分に充填した。このシガレットを自動喫煙装置に接続し、標準喫煙条件 (35 ml 吸引 / 1 バフ、2 秒 / 1 バフ) で 6 バフ喫煙させ、得られた主流煙ガス中の CO 濃度を非分散型赤外分光光度計 (ND-IR) を用いて測定した。又、 γ -アルミナおよびヤシガラ炭をそれぞれ担体とし、A ~ E の担体の場合と同様に触媒成分を担持させた触媒を対比試料として同様に CO 濃度を測定し、又、ヤシガラ炭のみを同量フィルターに充填したものを対照として同様に CO 濃度を測定した。以上の測定値から、

の CO 除去率を示し、 γ -アルミナ担体に匹敵する性能を有するものであった。

(4) たばこ煙に対する香喫味試験

(3) と同様にして得た試料について、訓練された専門官能検査パネル 10 名により、たばこ煙の香喫味評価を行なった結果を第 2 表に示した。

第 2 表

フィルター充填剤	香喫味に関するコメント
ヤシガラ炭 (対照)	香りはやや単調であるが刺激が少ない
(A)' 触媒	対照と殆ど差がない
(B)' "	"
(C)' "	"
(D)' "	"
(E)' "	"
(F)' "	"
ヤシガラ炭担体触媒	"
γ -アルミナ担体触媒	異臭があり、又あと口に残る味がある。

第 2 表の評価にみられるように、本発明の担

対照に対する CO 除去率を算出した結果は第 1 表に示すとおりであった。

第 1 表

フィルター充填剤	CO 除去率 (%)	備考
(A)' 触媒	26.6	本発明品
(B)' "	22.8	"
(C)' "	23.9	"
(D)' "	26.3	"
(E)' "	25.4	"
(F)' "	24.1	"
γ -アルミナ担体触媒	25.2	対比試料
ヤシガラ炭担体 "	10.5	"

なお、CO 除去率は次式を用いて算出した。

$$\text{CO 除去率 (\%)} = \left(1 - \frac{\text{試料の CO 濃度}}{\text{対照の CO 濃度}}\right) \times 100$$

第 1 表の結果から明らかなように、本発明の担体担持触媒を充填したフィルターは、ヤシガラ炭単独を担体とした触媒に比べ、2 ~ 2.7 倍

体担持触媒はたばこ煙の香喫味に与える悪影響はほとんどなく、パネル全員が対照品であるヤシガラ炭フィルターと差がなく香喫味が優れていると評価した。一方、 γ -アルミナ担体触媒は、たばこの香喫味に著しく負の影響を与えることが判明した。

(発明の効果)

以上、実施例を含めて詳細に説明したように、金属酸化物と活性炭との混合組成物を担体とし、これにパラジウム塩と銅塩との混合物を担持させて成る本発明の CO 除去触媒は、たばこ煙の香喫味を低下させることなく、煙中の CO を顕著に低減させることができる。

特許出願人

ト ビ ー工業株式会社

同

日 本 専 売 公 社

代 理 人

瀧 野 秀 雄

